

Customer No.:



22852

PATENT TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket No. 05725.1227-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
 )  
**Frédéric LEGRAND** )  
 )  
Application No.: New U.S. Patent Application ) Group Art Unit: Unassigned  
 )  
Filed: July 14, 2003 ) Examiner: Unassigned  
 )  
For: ANHYDROUS PASTE FOR )  
BLEACHING HUMAN KERATIN )  
FIBERS )

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicant hereby claims the benefit of the filing date of French Patent Application No. 02 08855, filed July 12, 2002, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicant's claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 02 08855.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

FINNEGAN  
HENDERSON  
FARABOW  
GARRETT &  
DUNNER LLP

1300 I Street, NW  
Washington, DC 20005  
202.408.4000  
Fax 202.408.4400  
www.finnegan.com

By:

Thalia V. Warnement  
Reg. No. 39,064

Dated: July 14, 2003





# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>12 JUIL 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0208855</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>12 JUIL 2002</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL - DPI C. LHOSTE 6 rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA02206/FA			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Pate anhydre pour la décoloration des fibres kératiniques humaines			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . . . .	
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.77.60	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>12 JUIL 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0208855</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>V s références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA02206/FA	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		LHOSTE	
Prénom		Catherine	
Cabinet ou Société		L'ORÉAL	
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		4412	
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.77.60	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Catherine LHOSTE  12 Juillet 2002		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  C. MARTIN	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**PATE ANHYDRE**  
**POUR LA DECOLORATION DES FIBRES KERATINIQUES HUMAINES.**

La présente invention concerne une pâte anhydre pour la décoloration des fibres  
 5 kératiniques humaines, et en particulier des cheveux, comprenant au moins un sel  
 peroxygéné, au moins un agent alcalin, 15 à 35% en poids d'au moins un polydécène de  
 formule  $C_{10n} H_{[(20n)+2]}$  dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7, et  
 0,01 à 10% en poids d'au moins un gélifiant choisi parmi les silices pyrogénées à  
 caractère hydrophile ou hydrophobe ou un copolymère di-, tri-, multi- ou radial bloc  
 10 composé de segments de type styrène monomère et de segments de type monomère ou  
 comonomère thermoplastique.

L'invention concerne également le procédé de décoloration des fibres kératiniques  
 humaines la mettant en oeuvre.

15 La décoloration des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux se  
 fait par oxydation du pigment "mélanine" aboutissant à la solubilisation et l'élimination  
 partielle ou totale de ce pigment.

Pour décolorer les cheveux, on utilise des poudres décolorantes contenant un réactif  
 peroxygéné tel que les persulfates, perborates et percarbonates, d'ammonium ou de  
 20 métaux alcalins, que l'on associe au moment de l'emploi à une composition aqueuse de  
 peroxyde d'hydrogène.

Les sels peroxygénés et le peroxyde d'hydrogène étant relativement stables en milieu  
 acide, il est souvent nécessaire de les activer à pH basique pour obtenir une formation  
 adéquate d'oxygène. Il est donc usuel d'ajouter aux poudres décolorantes, des composés  
 25 alcalins tels que l'urée, les silicates et les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-  
 terreux, et en particulier les métasilicates de métaux alcalins, ou des agents précurseurs  
 d'ammoniac comme les sels d'ammonium.

On sait que les poudres décolorantes ont tendance à former de la poussière durant leur  
 30 manutention, leur transport et leur stockage.

Or, les produits qui les composent (persulfates, silicates alcalins) sont corrosifs, irritants  
 pour les yeux, les voies respiratoires et les muqueuses. C'est pourquoi on a proposé de  
 réduire le taux de poussière en utilisant divers moyens :

-en déposant sur la poudre, par un procédé de pulvérisation, divers composés  
 35 substantiellement insolubles dans l'eau tels que par exemple des huiles ou des cires

liquides, lesquels en enrobant les particules de la poudre, les agglomèrent en des particules de taille plus grande. Le brevet EP-560088 décrit un tel procédé,

5 -en utilisant des polymères, anhydres, liquides et solubles dans l'eau à température ambiante, tels que ceux choisis parmi les polyéthylèneglycols ou les polypropylèneglycols (brevet français N° 2 716 804), ou ceux linéaires séquencés bloc et/ou statistique du type polyoxyéthylène/polyoxypropylène (brevet EP-663 205),

-en utilisant, comme dans le brevet américain N°-5866107, des composés tels que la  $\gamma$ -butyrolactone, le diméthyl isosorbide, le diisopropyl isosorbide, ou des diesters d'alkyles en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>.

10

Pour s'affranchir du problème de volatilité des poudres décolorantes, on développe maintenant des pâtes qui comprennent lesdits agents pulvérulents (sels peroxygénés, agents alcalins, épaississants) dans un support liquide inerte organique épaissi. De telles compositions sont notamment décrites dans les demandes de brevets DE-3814 356 A1,  
15 DE-197 23 538 C1 et le brevet américain N° 4 170 637.

Les pâtes décolorantes basées sur cette technologie et qui sont actuellement sur le marché, renferment de l'huile minérale à titre de liquide inerte. Or de telles compositions comprenant de l'huile minérale communiquent aux cheveux un toucher gras après traitement.

20 Elles présentent en outre une stabilité physico-chimique non satisfaisante et ne permettent pas d'obtenir une décoloration suffisamment homogène et puissante. Par ailleurs, elles ne présentent pas un bel aspect.

Pour épaissir l'huile minérale et améliorer la stabilité, on a utilisé des cires, dont notamment des produits dont le point de fusion est supérieur à 40°C ou des esters  
25 d'acides gras hydrophobes à chaîne longue ou des produits de substitution de la cire d'abeille.

Mais dans ces conditions, pour être dispersée, voire solubilisée dans le liquide organique, la cire doit être fondue, ce qui implique de la chauffer au cours du procédé de fabrication.

30 Or la Demanderesse a constaté que de telles compositions à base de cires sont sensibles à la température et aux chocs thermiques, tant au cours de leur fabrication que de leur stockage. Les pâtes perdent alors leurs qualités d'usage lorsqu'elles sont



exposées à de grandes variations de température ou à des températures extrêmes (inférieures ou égales à 4°C ou supérieures ou égales à 45°).

Voici maintenant, qu'après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse a découvert qu'en utilisant un polydécène de formule  $C_{10n} H_{[(20n)+2]}$

5 dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7 et un agent gélifiant choisi parmi les silices pyrogénées à caractère hydrophile ou hydrophobe ou les polymères blocks comprenant au moins un motif alkylène ou oxyde d'alkylène, elle obtenait des pâtes décolorantes anhydres stables sur le plan physico-chimique, qui en outre ne laissent pas un toucher gras après décoloration.

10

Les pâtes décolorantes présentent alors l'avantage d'être préparées sans être chauffées; elles sont préparées à froid ou à température ambiante et sont moins sensibles à la température et aux chocs thermiques en cours de fabrication ou au stockage.

Par ailleurs, elles permettent d'obtenir des décolorations puissantes et homogènes, en ne  
15 laissant les cheveux ni gras ni rêches.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet une pâte anhydre pour la décoloration des fibres  
20 kératiniques humaines, et plus particulièrement des cheveux, comprenant au moins un sel peroxygéné, au moins un agent alcalin, caractérisée par le fait qu'elle comprend 15 à 35% en poids d'au moins un polydécène de formule  $C_{10n} H_{[(20n)+2]}$  dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7, et 0,01 à 10% en poids d'au moins un gélifiant choisi parmi les silices pyrogénées à caractère hydrophile ou hydrophobe ou un  
25 copolymère di-, tri-, multi- ou radial bloc composé de segments de type styrène monomère et de segments de type monomère ou comonomère thermoplastique.

Elle a également pour objet l'utilisation de ladite pâte pour la préparation d'une composition de décoloration prête à l'emploi.

30 Par "composition prête à l'emploi" on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle résulte du mélange extemporané de la pâte et de la composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

Par "anhydre", on entend, au sens de l'invention, une pâte dont la teneur en eau est inférieure à 1%, et de préférence inférieure à 0,5% en poids par rapport au poids total de la pâte.

- 5 L'invention vise également un procédé de décoloration des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement des cheveux utilisant la composition de décoloration prête à l'emploi telle que décrite selon l'invention.

10 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments pour ladite composition de décoloration prête à l'emploi comportant au moins deux compartiments dont l'un contient une pâte anhydre et l'autre une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

15 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Polydécènes de formule  $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$  avec n variant de 3 à 9.

20 Ces composés répondent à l'appellation "polydécène" du Dictionnaire CTFA 7ème édition 1997 de la Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, USA, ainsi qu'à la même appellation I.N.C.I. aux USA et en Europe.

Ce sont des produits d'hydrogénation des poly-1-décènes.

Parmi ces composés, on choisit plus particulièrement selon l'invention ceux pour lesquels dans la formule, n varie de 3 à 7.

25 On peut citer, à titre d'exemple, et de préférence, le produit vendu sous la dénomination SILKFLO® 366 NF POLYDECENE par la société AMOCO CHEMICAL, ceux vendus sous la dénomination NEXBASE® 2002 FG, 2004 FG, 2006 FG et 2008 FG par la société FORTUM.

30 Dans la pâte décolorante selon l'invention, le ou les polydécènes sont présents de préférence dans une proportion pondérale allant d'environ 15 à 30% et plus particulièrement d'environ 15 à 25% par rapport au poids total de la pâte.

Agent gélifiant

Parmi les silices pyrogénées à caractère hydrophile utilisables selon la présente invention, on peut citer notamment celles vendues par la société DEGUSSA HÜLS sous les dénominations commerciales AEROSIL® 90, 130, 150, 200, 300 et 380.

- 5 Parmi les silices pyrogénées à caractère hydrophobe utilisables selon la présente invention, on peut citer notamment celles vendues par la société DEGUSSA HÜLS sous les dénominations commerciales AEROSIL® R202, R805, R812, R972 et R974.

Les copolymères di-, tri-, multi- ou radial blocs composés de segments de type styrène monomère et de segments de type monomère ou comonomère thermoplastique sont  
10 décrits dans le brevet US-5 221 534.

Parmi ces copolymères blocs, on préfère utiliser notamment ceux pour lesquels le monomère ou comonomère thermoplastique désigne éthylène/alkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, et plus particulièrement encore un copolymère hydrogéné à blocs styrène et à blocs éthylène/alkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

- 15 On utilise plus avantageusement encore selon l'invention, un mélange de copolymère hydrogéné à blocs butylène/éthylène et à blocs styrène et de copolymère hydrogéné à blocs éthylène/propylène et à blocs styrène, dans de l'huile minérale, et notamment un mélange de 1 à 20% en poids de copolymère hydrogéné à blocs butylène/éthylène et à blocs styrène et de copolymère hydrogéné à blocs éthylène/propylène et à blocs styrène  
20 dans 80 à 99% en poids d'huile minérale.

De tels mélanges sont par exemple vendus par la société PENRECO sous les dénominations commerciales VERSAGEL® M200 et GEAHLENE® 200 et VERSAGEL® M750 et GEAHLENE® 750, ou par la société AIGLON sous les dénominations commerciales TRANSGEL® ou SYNGEL® ( 90% d'huile de paraffine, 5% de copolymère  
25 hydrogéné butylène/éthylène/styrène, 5% de copolymère hydrogéné éthylène/propylène/styrène).

On peut également utiliser les polymères tri-blocs styrène/éthylène-butylène/styrène (nom I.N.C.I. "Hydrogenated styrene/butadiene copolymer") vendus par la société SHELL CHIMIE sous les dénominations commerciales KRATON® G-1650, G-1652 et G-1657.

30

Dans les pâtes selon l'invention, le ou les agents gélifiants sont de préférence présents à une concentration allant d'environ 0,01 à 10%, de préférence d'environ 0,01 à 5% et plus particulièrement d'environ 0,1 à 2,5% en poids par rapport au poids total de la pâte.

### Sels peroxygénés.

Comme indiqué ci-dessus, ils sont choisis parmi les persulfates, les perborates et les percarbonates d'ammonium ou de métaux alcalins ainsi que le peroxyde de magnésium et les mélanges de ces composés.

On utilise de préférence les persulfates, et parmi ceux-ci principalement les persulfates de sodium et de potassium.

Dans les pâtes décolorantes selon l'invention, le ou les sels peroxygénés peuvent être présents à une concentration allant d'environ 10 à 70% et de préférence d'environ 20 à 60% par rapport au poids total de la pâte.

### Agents alcalins

Ces agents alcalins déjà décrits ci-dessus (urée, silicates et phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et en particulier métasilicates de métaux alcalins, ou agents précurseurs d'ammoniac comme les sels d'ammonium), peuvent être présents dans les pâtes décolorantes à une concentration allant d'environ 0,01 à 40% et de préférence d'environ 0,1 à 30% par rapport au poids total de la pâte.

Selon une alternative, ils peuvent être présents dans une composition aqueuse à mélanger au moment de l'emploi à la composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

Un autre objet selon la présente invention est une pâte anhydre pour la décoloration des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement des cheveux, comprenant 10 à 70% en poids d'au moins un persulfate de sodium ou de potassium, 0,01 à 40% en poids d'au moins un agent alcalin, 5 à 35% en poids d'au moins un polydécène de formule  $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$  dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7, et 0,01 à 10% en poids d'au moins un gélifiant choisi parmi les silices pyrogénées à caractère hydrophile ou hydrophobe et les copolymères blocs hydrogénés à blocs styrène et à blocs éthylène/alkylène en  $C_3$ - $C_4$ .

De préférence, la pâte selon l'invention comprend en outre au moins un polymère amphiphile comportant au moins un chaîne grasse de type non ionique ou anionique.

Les polymères amphiphiles convenant à la mise en œuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

Polymères amphiphiles non ioniques comportant au moins une chaîne grasse

Ils sont choisis de préférence parmi :

-(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

5 on peut citer à titre d'exemple :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C<sub>16</sub>) vendu par la société AQUALON, ou  
10 le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,

- celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

15 -(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse en C<sub>8</sub> à C<sub>22</sub>, tel que le produit JAGUAR XC-95/3 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) vendu par la société RHODIA, le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C<sub>22</sub>) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1 (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) vendus par la société RHONE POULENC.

20

-(3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse dont on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

25

- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

-(4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse.

30

-(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

-(6) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX proposés par la société SUD-CHEMIE.

5    -(7) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence  
10   hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de  
15   tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des  
20   copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne  
25   grasse, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut citer le Ser-ad FX 1100 de la société SERVO DELDEN qui est un copolymère dénommé sous la désignation I.N.C.I. européenne et américaine  
30   "Steareth-100/PEG-136/H.M.D.I. Copolymer".

On peut aussi utiliser le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates 208, 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184.

On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en  $C_{12-14}$  et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en  $C_{18}$  de chez AKZO.

Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

On préfère en particulier les polyéthers polyuréthanes comportant au moins une chaîne grasse en C<sub>10</sub> à C<sub>20</sub>, et les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse en C<sub>8</sub> à C<sub>22</sub>.

#### Polymères amphiphiles anioniques comportant au moins une chaîne grasse

Les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins une chaîne grasse utilisables selon la présente invention sont des polymères réticulés ou non réticulés, comprenant :

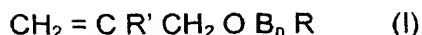
- des motifs hydrophiles dérivés d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une fonction acide carboxylique libre, ou une fonction sulfonique libre ou partiellement ou totalement neutralisée, et
- des motifs hydrophobes dérivés d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe, et éventuellement
- des motifs de réticulation dérivés d'un ou plusieurs monomères polyinsaturés.

-(I) Le ou les monomères à insaturation éthylénique portant une fonction acide carboxylique sont choisis parmi l'acide éthacrylique, l'acide méthacrylique et l'acide acrylique, de préférence parmi l'acide méthacrylique, l'acide acrylique et des mélanges de ceux-ci.

Le ou les monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe peuvent être (i) des esters d'acides carboxyliques insaturés et d'alcools gras, ou (ii) des éthers d'allyle et d'alcools gras.

(i) Les esters d'acides carboxyliques insaturés et d'alcools gras sont choisis par exemple parmi les éthacrylates, méthacrylates et/ou acrylates d'alkyles en C<sub>10-30</sub>, de préférence en C<sub>12-22</sub>. Ils englobent par exemple l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, à savoir le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

(ii) Les éthers allyliques d'alcools gras formant les motifs hydrophobes des polymères amphiphiles anioniques de la présente invention correspondent à la formule (I) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyle, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comportant de 8 à 30 atomes de  
 5 carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryle(C<sub>18</sub>).

Ledit monomère réticulant est un composé comportant au moins deux doubles liaisons polymérisables non conjuguées l'une avec l'autre. On peut citer à titre d'exemple le  
 10 phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyle, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, le méthylène-bis-acrylamide, le polyallylsucrose ou le polyallylpentaérythritol.

Des polymères amphiphiles anioniques du type décrit ci-dessus sont décrits et préparés, par exemple dans les brevets US-3 915 921 et US-4 509 949 (copolymères d'acide  
 15 (méth)acrylique et de (méth)acrylates d'alkyles en C<sub>10-30</sub>, ou dans le brevet EP-0216479 B2 (copolymères d'acide (méth)acrylique et d'éthers allyliques d'alcools gras).

On peut citer à titre d'exemples de polymères préférés :

- les polymères réticulés d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>10-30</sub>, tels que  
 20 le CARBOPOL ETD-2020 commercialisé par la société GOODRICH;
- les polymères réticulés d'acide acrylique et d'acrylate d'alkyle en C<sub>10-30</sub>, tels que les polymères commercialisés sous les dénominations CARBOPOL 1382, PEMULEN TR1, PEMULEN TR2 par la société GOODRICH;
- le terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle  
 25 oxyéthyléné (55/35/10);
- le terpolymère acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de béhényle oxyéthyléné 25 OE, et
- le terpolymère réticulé acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéareth-10 allyl éther.

30 -(II) les polymères amphiphiles comportant comme motifs hydrophiles au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et au moins une partie hydrophobe sont par exemple décrits dans les demandes de brevets français de la demanderesse N°-0016954 et 0100328 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.



On peut notamment citer plus particulièrement parmi eux :

le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique(AMPS)/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude, le copolymère réticulé par du méthylène-bis-acrylamide constitué de 75% en poids de motifs AMPS neutralisés par  $\text{NH}_3$  et de 25% en poids de motifs acrylate de GENAPOL T-250, le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 90% en poids de motifs AMPS neutralisés par  $\text{NH}_3$  et de 10% en poids de motifs méthacrylate de GENAPOL T-250, ou le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par  $\text{NH}_3$  et de 20% en poids de motifs méthacrylate de GENAPOL T-250.

10

Dans les pâtes décolorantes selon l'invention, le ou les polymères amphiphiles non ioniques et/ou anioniques comportant au moins une chaîne grasse peuvent être présents à une concentration allant d'environ 0,01 à 30% et de préférence d'environ 0,01 à 15% par rapport au poids total de la pâte décolorante.

15

#### Autres adjuvants

La pâte décolorante selon l'invention peut en outre comprendre des polymères épaississants hydrosolubles, des charges telles que des argiles ou de la silice amorphe, des liants tels que la vinylpyrrolidone, des lubrifiants comme les stéarates de polyol ou les stéarates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, ainsi que des agents de contrôle du dégagement d'oxygène tels que le carbonate ou l'oxyde de magnésium, des agents colorants ou des agents matifiants comme les oxydes de titane ou encore des agents tensioactifs anioniques, non ioniques cationiques ou amphotères.

25

#### Polymères épaississants hydrosolubles

Selon l'invention, ils englobent tous les polymères hydrosolubles synthétiques ou d'origine naturelle utilisés classiquement dans le domaine cosmétique et différents des polymères amphiphiles non ioniques et/ou anioniques comportant au moins une chaîne grasse de la présente invention décrits ci-dessus.

30

Comme exemples de polymères synthétiques, on peut citer, la polyvinylpyrrolidone, l'acide polyacrylique, le polyacrylamide, l'acide poly-2-acrylamidopropanesulfonique non réticulé comme par exemple le produit vendu sous la dénomination SIMUGEL EG par la société SEPPIC, l'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique réticulé, l'acide

poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique réticulé et partiellement neutralisé par l'ammoniaque vendu sous la marque HOSTACERIN AMPS par la société CLARIANT, des mélanges à effet épaississant synergique de l'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique non réticulé avec des éthers d'hydroxyalkylcellulose ou avec  
5 des poly(oxyde d'éthylène) tel qu'ils sont décrits dans le brevet US-4540510, ou des mélanges à effet épaississant synergique d'un acide poly(méth)acrylamido-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sulfonique de préférence réticulé avec un copolymère réticulé de l'anhydride maléique et d'un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther tels que le mélange HOSTACERIN AMPS / STABILEZE QM (de la société ISF) et tels qu'ils sont décrits dans la demande de brevet français de la  
10 demanderesse N°-0014416.

Les polymères épaississants d'origine naturelle utilisables selon la présente invention, sont de préférence des polymères comportant au moins un motif sucre, à savoir : les gommes de guar non-ioniques; les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne  
15 telles que les gommes de Scléroglycane ou de Xanthane; les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes Arabique, Ghatti, Karaya, Tragacanth, Carrageenane, Agar et Caroube; les pectines; les alginates; les amidons; les hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses et carboxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses.

Par "motif sucre", on désigne au sens de la présente invention, une portion  
20 monosaccharidique (i.e. monosaccharide ou oside ou sucre simple) ou une portion oligosaccharidique (chaînes courtes formées de l'enchaînement d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes) ou une portion polysaccharidique [longues chaînes constituées d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes, i.e. polyholosides ou polyosides (homopolyosides ou hétéropolyosides)]. Les unités  
25 saccharidiques peuvent être en outre substituées par des radicaux alkyle, ou hydroxyalkyle, ou alcoxy, ou acyloxy, ou carboxyle, les radicaux alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

Les gommes de guar non ioniques peuvent être modifiées ou non modifiées.  
30 Les gommes de guar non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination GUARGEL D/15 par la société GOODRICH, VIDOGUM GH 175 par la société UNIPLECTINE, et sous les dénominations MEYPRO-GUAR 50 et JAGUAR C par la société MEYHALL.

Les gommés de guar non-ioniques modifiées sont notamment modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

- 5 Ces gommés de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent, par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

- 10 Le taux d'hydroxyalkylation, qui correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommées par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar, varie de préférence de 0,4 à 1,2.

- De telles gommés de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la  
15 société RHONE POULENC (MEYHALL) ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

- Les gommés de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommés de scléroglycane ou de xanthane, les gommés issues d'exudats végétaux telles que les  
20 gommés Aabique, gomme Ghatti, gomme Karaya, Tragacanthé, Carrageenane, Agar et Caroube, les hydroxyalkylcelluloses et les carboxyméthylcelluloses, les pectines, les alginates et les amidons sont bien connus de l'homme de l'art et décrits notamment dans l'ouvrage de Robert L. DAVIDSON intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

- 25 Parmi ces gommés, les scléroglycanes sont représentés par les produits vendus sous la dénomination ACTIGUM CS par la société SANOFI BIO INDUSTRIES et en particulier ACTIGUM CS 11 et sous la dénomination AMIGEL par la société ALBAN MULLER INTERNATIONAL. D'autres scléroglycanes tels que celui traité au glyoxal dans la demande de brevet français N°2633940 peuvent également être utilisés.

- 30 Les Xanthanes sont représentés par les produits vendus sous les dénominations KELTROL, KELTROL T, KELTROL TF, KELTROL BT, KELTROL RD, KELTROL CG par la société NUTRASWEET KELCO, ou sous les dénominations RHODICARE S, RHODICARE H par la société RHODIA CHIMIE.

Parmi les dérivés d'amidon, on peut citer par exemple le produit vendu sous la dénomination PRIMOGEL par la société AVEBE.

Les hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses sont plus particulièrement des hydroxyéthylcelluloses  
5 telles que celles vendues sous les dénominations CELLOSIZE QP3L, CELLOSIZE QP4400H, CELLOSIZE QP30000H, CELLOSIZE HEC30000A, CELLOSIZE POLYMER PCG10, par la société AMERCHOL, ou NATROSOL 250HHR, NATROSOL 250MR, NATROSOL 250M, NATROSOL 250HHXR, NATROSOL 250HHX, NATROSOL 250HR, NATROSOL HX, par la société HERCULES, ou encore TYLOSE H1000 par la  
10 société HOECHST.

Les hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses sont également plus particulièrement des hydroxypropylcelluloses comme les produits vendus sous les dénominations KLUCEL EF, KLUCEL H, KLUCEL LHF, KLUCEL MF, KLUCEL G, par la société AQUALON.  
Parmi les carboxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)celluloses, on utilise de préférence la  
15 carboxyméthylcellulose dont on peut citer les produits vendus sous les dénominations BLANOSE 7M8/SF, BLANOSE RAFFINEE 7M, BLANOSE 7LF, BLANOSE 7MF, BLANOSE 9M31F, BLANOSE 12M31XP, BLANOSE 12M31P, BLANOSE 9M31XF, BLANOSE 7H, BLANOSE 7M31, BLANOSE 7H3SXF, par la société AQUALON, ou encore AQUASORB A500 et AMBERGUM 1221, par la société HERCULES, ou encore  
20 CÉLLOGEN HP810A et CÉLLOGEN HP6HS9, par la société MONTELLO, ou encore PRIMELLOSE par la société AVEBE.

Lorsqu'ils sont présents dans les pâtes décolorantes de la présente invention, les polymères épaississants hydrosolubles sont présents dans une proportion pondérale  
25 allant d'environ 0,01 à 30% et de préférence d'environ 0,01 à 15% par rapport au poids total de la pâte.

#### Tensioactifs

30 Les tensioactifs convenant à la mise en œuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

#### Tensioactifs anioniques

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en  
35 particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels

d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éthersulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfoacétates ; les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sarcosinates et les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates, les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, des acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée et de préférence notamment les sels de sodium, calcium ou magnésium de l'acide stéarique, les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

#### Tensioactifs non ioniques :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178). Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les aminés grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan

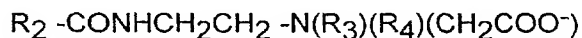
oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

5

Tensioactifs amphotères ou zwitterioniques :

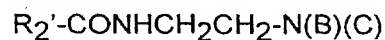
Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de  
10 carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination  
15 MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de  
20 coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

25 B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub> - CHOH - SO<sub>3</sub>H

R<sub>2</sub>' désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>9</sub> -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un  
30 radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate,

Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

- 5 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

Tensioactifs cationiques :

- 10 Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

15

La pâte décolorante selon l'invention peut aussi comprendre des polymères conditionneurs cationiques ou amphotères anhydres bien connus de l'homme de l'art et décrits dans les brevets français N°-2788974 et 2788976 et tels que décrits ci-après.

20 Polymères cationiques

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

- 25 Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

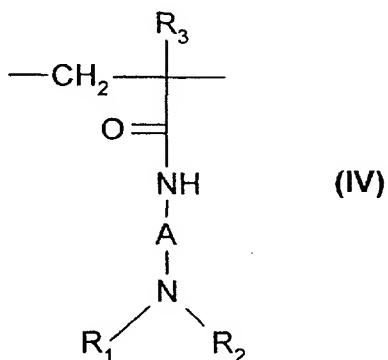
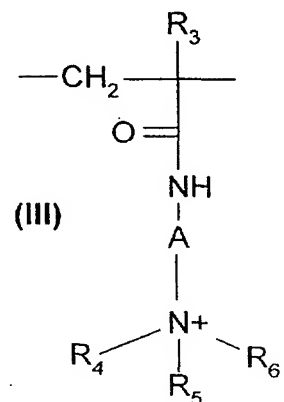
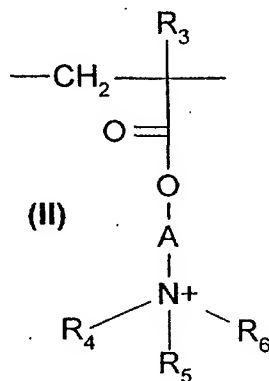
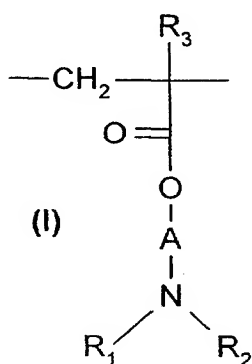
- 30 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

- 35 Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH<sub>3</sub>;

15 A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;



R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques. Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle;

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976;

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium;

- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non. Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573;

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone;

- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine;

- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires

d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

5 (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropylcelluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

10

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

15

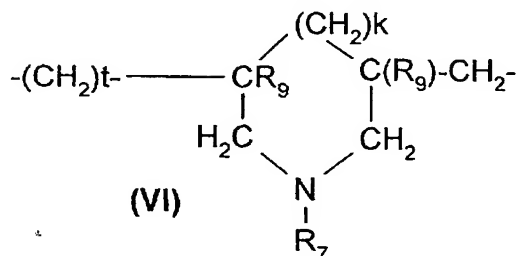
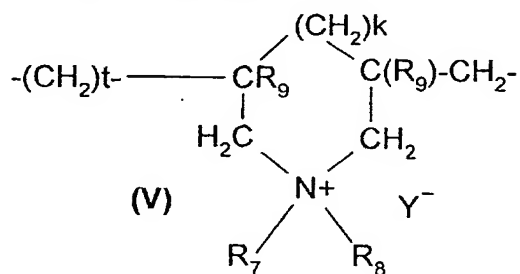
(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

20

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

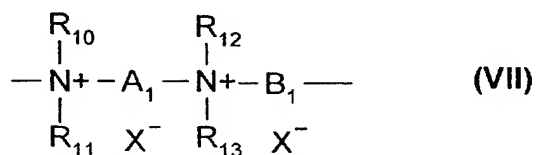
30

- (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363. Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine.
- (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.
- (9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

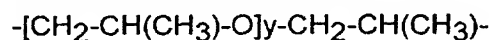
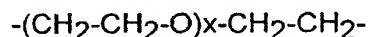
R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A1, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence entre 1 et 50, et D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



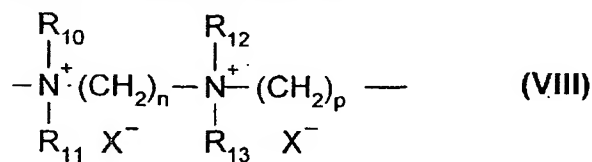
d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- .

De préférence, X<sup>-</sup> est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

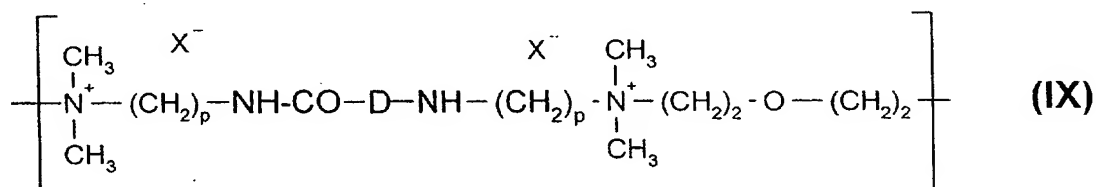
On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



dans laquelle R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres

entiers variant de 2 à 20 environ et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

- (11) Les polymères de poly(ammonium quaternaire) constitués de motifs récurrents de  
5 formule (IX) :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $\text{---}(\text{CH}_2)_r\text{---CO---}$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7,  $X^-$  est un anion ;

- 10 De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.

15

(13) Les polyamines comme le produit référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

- (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl( $C_1$ - $C_4$ ) trialkyl( $C_1$ -  
20  $C_4$ )ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut  
25 plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de  
30 méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de

l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de " SALCARE® SC 95 " et " SALCARE® SC 96 " par la Société ALLIED COLLOIDS.

- 5 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

10 Polymères amphotères

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide  
15 comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins  
20 l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

25 Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

- (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide  
30 alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl trimethyl ammonium.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium.

5 (2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

10 c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

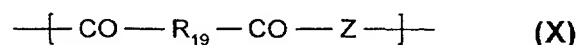
Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon  
15 l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters  
20 d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

25

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :

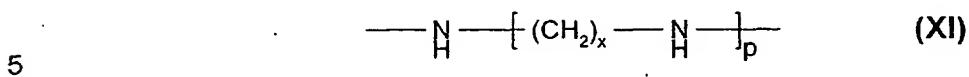


dans laquelle R<sub>19</sub> représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé,  
30 d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical



dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où  $x=2$  et  $p=2$  ou 3, ou bien  $x=3$  et  $p=2$

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

10 b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel  $x=2$  et  $p=1$  et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

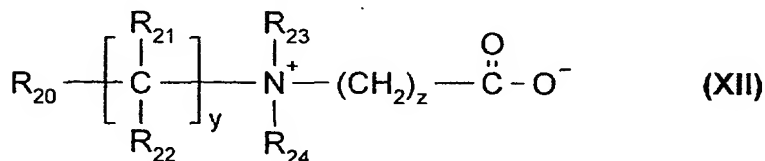


15 c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical  $\text{---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH---}$  dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

20 Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

25 (4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

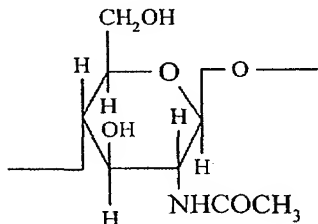


dans laquelle  $R_{20}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3,  $R_{21}$  et  $R_{22}$  représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_{23}$  et  $R_{24}$  ne dépasse pas 10.

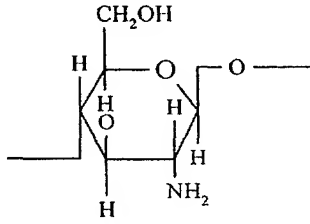
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

- 10 A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

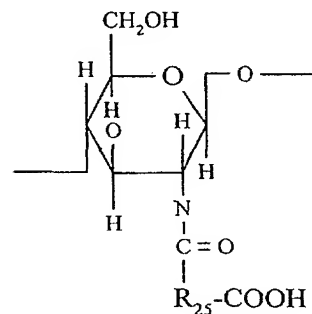
(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes :



(XIII)

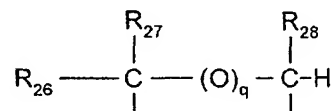


(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV),  $R_{25}$  représente un radical de formule :



dans laquelle q désigne zéro ou 1 ;

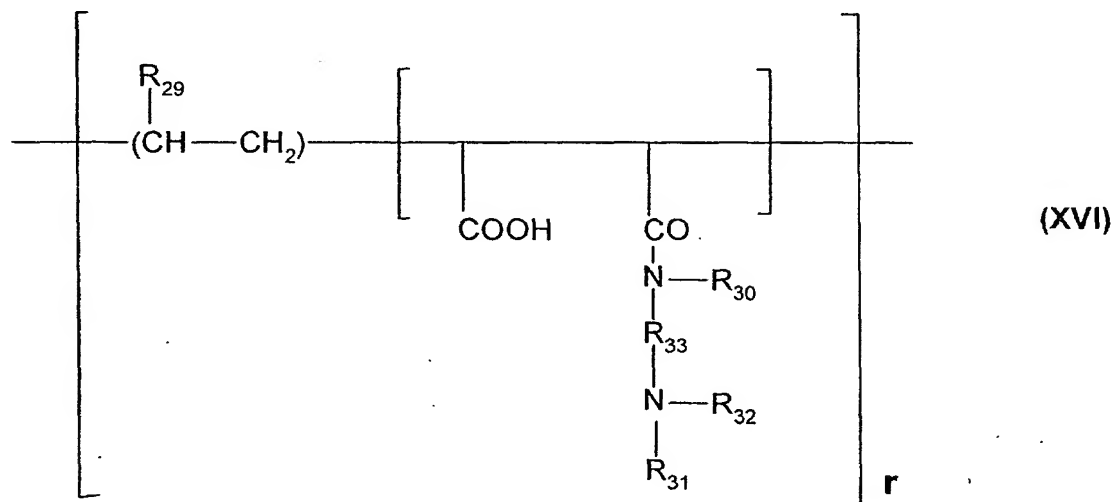
si  $q=0$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine

ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si  $q=1$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{27}$  et  $R_{28}$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane.

10 (7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



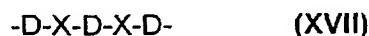
dans laquelle  $R_{29}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $R_{30}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{31}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{32}$  désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule :  $-\text{R}_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$ ,  $R_{33}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $R_{31}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus,

ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

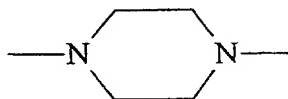
$r$  est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



5 où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

15 b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la

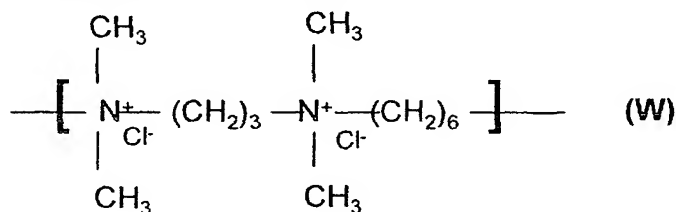
N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

5

Parmi tous les polymères cationiques ou amphotères utilisables selon la présente invention, on préfère notamment :

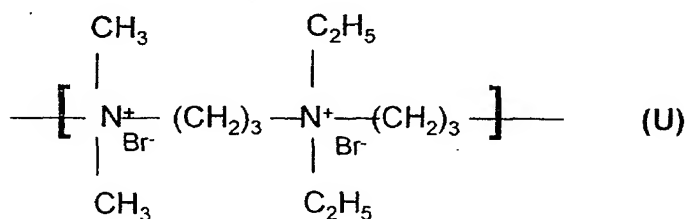
(i) parmi les cationiques :

- 10 -l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100DRY par la société MERCK;  
 -les copolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium et d'acrylamide vendus sous la dénomination MERQUAT 2200 par la société CALGON;  
 -les polymères de type poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



15

et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



- 20 et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200;

-les polymères de type poly(ammonium quaternaire) de la famille (11) et de formule (IX) dans laquelle  $\text{X}^-$  désigne le Chlore, et notamment ceux dont la masse moléculaire moyenne en poids est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000;

25

(ii) parmi les polymères amphotères:

- le copolymère chlorure de diméthylallylammonium/acide acrylique (80/20) commercialisé sous la dénomination MERQUAT 280 DRY par la société CALGON (dénomination CTFA : POLYQUATERNIUM 22);
- le copolymère chlorure de diméthylallylammonium/acide acrylique (95/5) commercialisé sous la dénomination MERQUAT 295 DRY par la société CALGON (dénomination CTFA : POLYQUATERNIUM 22);
- le copolymère de chlorure de méthacrylamidopropyltrimonium, d'acide acrylique et d'acrylate d'éthyle, commercialisé sous la dénomination MERQUAT 2001 par la société CALGON (dénomination CTFA : POLYQUATERNIUM 47); et
- le terpolymère acrylamide/chlorure de diméthylallylammonium/acide acrylique, commercialisé sous la dénomination MERQUAT PLUS 3330 DRY par la société CALGON (dénomination CTFA : POLYQUATERNIUM 39).

Lorsqu'ils sont présents dans les pâtes décolorantes de la présente invention, les polymères cationiques et/ou amphotères sont présents dans une proportion pondérale inférieure ou égale à 20% par rapport au poids total de ladite composition et de préférence inférieure ou égale à 8%.

#### Préparation de la pâte décolorante selon l'invention

- Selon la présente invention, on prépare la pâte décolorante en dispersant, sous action mécanique, l'ensemble des composés pulvérulents dans le polydécène selon l'invention, dans lequel on a préalablement dispersé ou mélangé les autres composés liquides de la composition.
- On peut également préparer la pâte par extrusion, en introduisant les phases liquides et solides de la composition dans l'extrudeur, puis en les mélangeant à une température inférieure à 25°C à l'aide d'un système bi-vis co-rotatives composé d'éléments de transport et de malaxage.
- La pâte décolorante ainsi préparée est utilisée pour la préparation d'une composition prête à l'emploi qui résulte du mélange extemporané de ladite pâte avec une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.
- La pâte est ainsi mélangée avec environ 0,5 à 10 équivalents en poids d'une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène qui peut être une solution, une émulsion ou un gel, ayant une concentration pondérale allant de 2 à 12% en peroxyde d'hydrogène.

Ce mélange doit se faire immédiatement avant l'application du produit sur les cheveux.

La composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène présente de préférence un pH inférieur à 7 .

- 5 Le pH acide garantit la stabilité du peroxyde d'hydrogène dans la composition.  
Il peut être obtenu à l'aide d'agents acidifiants tels que par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide éthydronique, l'acide phosphorique, l'acide lactique ou l'acide borique, et il peut être ajusté classiquement par ajout soit d'agents basifiants, tels que par exemple, l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine,  
10 l'isopropanolamine, le 1,3-diamino-propane, un (bi)carbonate alcalin ou d'ammonium, un carbonate organique tel que le carbonate de guanidine, ou bien encore un hydroxyde alcalin, tous ces composés pouvant bien entendu être pris seuls ou en mélange.

- La composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène peut encore contenir des agents  
15 conservateurs, des colorants, des parfums, des agents antimousse, des agents stabilisants du peroxyde d'hydrogène tels que notamment le pyrophosphate de sodium, le stannate de sodium et le salicylate de sodium ainsi que des agents séquestrants tels que par exemple l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) ou le Pentasodium Pentetate (dénomination CTFA).

20

- Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la pâte anhydre de décoloration ou à la composition de  
25 décoloration prête à l'emploi selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- Le pH de la composition de décoloration prête à l'emploi est généralement compris entre les valeurs 4 et 12. Il est de préférence compris entre 7 et 11,5 et encore plus  
30 préférentiellement entre 8 et 11.

- De préférence, le procédé de décoloration selon l'invention consiste à mélanger immédiatement avant emploi une pâte anhydre telle que décrite selon la présente invention avec une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène telle que décrite selon  
35 la présente invention, à appliquer la composition de décoloration prête à l'emploi ainsi

obtenue sur la zone des fibres kératiniques humaines (sèches ou humides) à décolorer, et à la laisser agir pendant un temps de pause suffisant pour obtenir la décoloration recherchée, variant de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à éliminer le mélange décolorant par rinçage à l'eau, suivi  
5 d'un lavage avec un shampoing, puis éventuellement d'un séchage.

Des exemples concrets illustrant l'invention sont indiqués ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.



**EXEMPLES DE PATES ANHYDRES DE DECOLORATION :**

On a préparé les 6 pâtes anhydres 1 à 6 suivantes pour la décoloration des cheveux (quantités exprimées en grammes de Matière Active) :

Exemples	Selon l'invention					Art antérieur
	1	2	3	4	5	
Persulfate de Potassium.....	36,1	35,9	36,9	37,1	36,1	38,3
Persulfate de Sodium.....	6	6	6	6	6	6
Disilicate de Sodium.....	15	15	15	15	15	15
Chlorure d'ammonium.....	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	2,2
Métasilicate de sodium.....	3	3	3	3	3	3
Sulfate d'ammonium.....		2				2
EDTA (séquestrant).....	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Polymère amphiphile non-ionique à chaîne grasse: Ser-ad FX 1100 vendu par la Société Servo Delden.....	0,5	0,5	2			
Polymère amphiphile anionique à chaîne grasse: copolymère réticulé d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C <sub>10-30</sub> . (Carbopol ETD 2020 vendu par la Société Goodrich).....				0,5	0,5	0,5
Polymère épaississant hydrosoluble: Primogel vendu par Avebe.....	1	1	2	1	1	1
Polymère épaississant hydrosoluble: Gomme de guar non ionique non modifiée (Guargel D/15 vendu par la société Goodrich).....	0,5	0,5			0,5	3
Gomme de xanthane (Keltrol BT vendu par la société Nutrasweet Kelco).....	3	3		2	3	
Tensio-actif anionique:						

Cétostéaryl sulfate de Sodium.....			1			2,5
Tensio-actif anionique:						
Lauryl sulfate de sodium.....	4	4	3	4	4	
Stéarate de sodium.....			2			1
Stéarate de magnésium.....	2	2		2	2	
Polyvinylpyrrolidone.....					0,5	0,5
Oxyde de titane.....	1	1	1	1	0,5	1
Cire d'abeille.....						1
Colorant (ultramarine).....		0,2	0,2	0,5		
Palmitate d'isopropyle vendu sous la dénomination Isopropyl Palmitate par la société Cognis.....						21,8
Polydécène vendu sous la dénomination Silkflo 366 NF Polydecene par la société Amoco Chemical.....		18				
Polydécène vendu sous la dénomination Nexbase 2006 FG par la société Fortum	18		22,5	22,5	18	
Silice amorphe.....			0,5			1
Silice pyrogénée à caractère hydrophobe, (Aerosil® R972 vendu par la société Degussa Hûls).....		0,5	0,7			
Silice pyrogénée à caractère hydrophile, (Aerosil® 300 vendu par la société Degussa Hûls).....	0,5	0,5		0,3	0,5	
Polymère block selon l'invention : vendu sous la dénomination Geahlene 200 par la société Penreco.....	5	5			5	

Les pâtes des exemples 1 à 5 selon l'invention se sont révélées moins sensibles à la  
5 succession des chocs thermiques ainsi qu' à l'exposition aux températures inférieures à

4°C et supérieures à 45°C, que la pâte de l'exemple 6 de l'art antérieur à base de cire et d'ester isopropylique d'acide palmitique.

En outre, les pâtes des exemples 1 à 5, mélangées avec une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 9%, ont conduit à des décolorations plus puissantes et plus  
5 homogènes en ne laissant les cheveux ni gras ni rêches.

### REVENDEICATIONS

1. Pâte anhydre pour la décoloration des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement des cheveux, comprenant au moins un sel peroxygéné, au moins un agent alcalin, caractérisée par le fait qu'elle comprend 15 à 35% en poids d'au moins un polydécène de formule  $C_{10n} H_{[(20n)+2]}$  dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7, et 0,01 à 10% en poids d'au moins un gélifiant choisi parmi les silices pyrogénées à caractère hydrophile ou hydrophobe ou un copolymère di-, tri-, multi- ou radial bloc composé de segments de type styrène monomère et de segments de type monomère ou comonomère thermoplastique.
2. Pâte selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les polydécènes sont présents à une concentration allant de 15 à 30% en poids par rapport au poids total de la pâte.
3. Pâte selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les agents gélifiants sont présents à une concentration allant de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total de la pâte.
4. Pâte selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le ou les agents gélifiants sont présents à une concentration allant de 0,1 à 2,5% en poids par rapport au poids total de la pâte.
5. Pâte selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que dans le copolymère bloc défini selon la revendication 1, les segments de type monomère ou comonomère thermoplastique, sont des segments éthylène/alkylène en  $C_3-C_4$ .
6. Pâte selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le copolymère bloc est un copolymère bloc hydrogéné à blocs styrène et à blocs éthylène/alkylène en  $C_3-C_4$ .
7. Pâte selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels peroxygénés sont choisis parmi les persulfates de sodium ou de potassium.

8. Pâte selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels peroxygénés sont présents à une concentration allant de 10 à 70% en poids par rapport au poids total de la pâte.
- 5 9. Pâte selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les agents alcalins sont présents à une concentration allant de 0,01 à 40% en poids par rapport au poids total de la pâte.
- 10 10. Pâte selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend 0,01 à 30% en poids d'au moins un polymère amphiphile non ionique ou anionique comportant au moins une chaîne grasse par rapport au poids total de la pâte.
- 15 11. Pâte anhydre pour la décoloration des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement des cheveux, comprenant 10 à 70% en poids d'au moins un persulfate de sodium ou de potassium, 0,01 à 40% en poids d'au moins un agent alcalin, 15 à 35% en poids d'au moins un polydécène de formule  $C_{10n} H_{[(20n)+2]}$  dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7, et 0,01 à 10% en poids d'au moins un gélifiant choisi
- 20 parmi les silices pyrogénées à caractère hydrophile ou hydrophobe et les copolymères blocs hydrogénés à blocs styrène et à blocs éthylène/alkylène en  $C_3$ - $C_4$ .
12. Utilisation de la pâte définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans une ou pour la préparation d'une composition de décoloration prête à l'emploi par
- 25 addition extemporanée d'une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.
13. Procédé de décoloration des fibres kératiniques humaines et en particulièrement des cheveux, comprenant les étapes consistant :
- 30 —à mélanger, immédiatement avant emploi, une pâte anhydre définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, avec une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène,
- à appliquer le mélange obtenu sur la zone des fibres à décolorer,
- à laisser reposer pendant un temps suffisant pour obtenir la décoloration recherchée,

—à éliminer le mélange décolorant par rinçage à l'eau suivi d'un lavage avec un shampooing, puis éventuellement d'un séchage.

14. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit", pour la décoloration des fibres  
5 kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments dont l'un comprend une pâte anhydre selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, et l'autre une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235°02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 1

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA02206/BN/FA	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		020885	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Pate anhydre pour la décoloration des fibres kératiniques humaines			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LEGRAND	
Prénoms		Frédéric	
Adresse	Rue	3 avenue du Chateau du Loir	
	Code postal et ville	92400	COURBEVOIE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 12 Juillet 2002 P. J. Catherine LHOSTE			

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20005

NEW U.S. PATENT APPLICATION  
FILING DATE: JULY 14, 2003  
INVENTOR: FREDERIC LEGRAND  
ATTY. DOCKET NO.: 05725.1227-00000